Université Mohammed V-Agdal

Faculté des Sciences Rabat

Support de Cours de Chimie Organique

NOMENCLATURE ET ISOMERIE

Filières : SMC et SMP

Pr. K. Bougrin

Année 2003/2004

PREFACE

Ce support de cours de chimie organique est destiné aux étudiants inscrits dans le module «Module 8 ***Chimie Générale II /SMC-SMP)*** » du semestre II, des Filière SMP/SMC. Il est conforme au programme de la nouvelle réforme entrée en vigueur depuis 2003.

Ce polycopié n'est qu'un complément de cours. Il ne pourra, en aucune façon, dispenser l'étudiant de sa présence en cours.

TABLES DES MATIERES

Chapitre 2 : STEREO-ISOMERIE ET ANALYSE CONFORMATIONNELLE

Chapitre 3 : CONFIGURATION

Chapitre 4 : ISOMERIE OPTIQUE

INTRODUCTION GENERALE

Plus que toute autre science, la chimie organique a son rôle dans notre vie de tous les jours. Presque toutes les réactions qui ont eu lieu dans la matière vivante mettent en jeu des substances organiques et il est impossible de comprendre la vie, tout au moins du point de vue physique, sans connaître la chimie organique.

Les principaux constituants de la matière vivante : protéines, hydrates de carbone, lipides, (corps gras), acides nucléiques (ADN, ARN), membranes cellulaires, enzymes, hormones, etc., sont organiques. Leurs structures sont complexes et, pour les comprendre, il faut d'abord examiner des molécules plus simples.

On se trouve quotidiennement en contact avec d'autres substances organiques telles que l'essence, l'huile et les pneus de nos automobiles, le bois de nos meubles et le papier de nos livres, nos vêtements, nos médicaments, nos sacs de plastique, nos films photographiques, nos parfums, nos tapis, etc

Bref, la chimie organique est plus qu'une branche de la science pour le chimiste ou pour le médecin, le dentiste, le vétérinaire, le pharmacien, l'infirmière ou l'agriculteur. Elle fait partie de notre culture technologique.

Dans ce support de cours l'étudiant apprendra dans un premier chapitre, un certain nombre de règles adoptées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, lui permettront de nommer les molécules en chimie organique. Dans un second chapitre, il se familiarisera avec les représentations des molécules dans l'espace ainsi qu'avec leurs conformations les plus stables. Un troisième chapitre, consacré à la règle séquentielle de Cahn Ingold et Prelog lui sera utile pour déterminer les configurations que ce soit, géométriques E et Z ou absolues R et S et enfin, la chiralité, l'énantiomérie, la diastéréoisomérie et la projection de Fischer des molécules optiquement actives, des notions de base pour approcher le grand portail, celui de la chimie organique.

Chapitre 1 : Nomenclature Organique

L'atome de carbone peut donner quatre liaisons avec les autres atomes; en se liant entre eux les atomes de carbone donnent des molécules stables qui possèdent des chaînes carbonées de longueur variable. L'étude de ces composés constitue la chimie Organique. Pour nommer les molécules, il est nécessaire de connaître les règles adoptées par l'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA). Cette nomenclature universelle, est donc un grand outil pour les chimistes partout dans le monde.

Le nom systématique d'un composé organique comprend en général trois parties:

PREFIXE-----------UNITE STRUCTURALE FONDAMENTALE------------SUFFIXE

La partie Préfixe regroupe tous les substituants classés par ordre alphabétique et portant chacun l'indice de son emplacement.

La partie Unité Structurale Fondamentale (USF) indique le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale la plus longue et qui contient le groupement fonctionnel (Suffixe).

La partie Suffixe désigne la fonction principale présente sur l'Unité Structurelle Fondamentale.

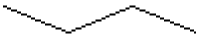
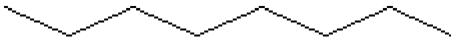
Le tableau suivant indique les termes utilisés pour nommer USF :

Nombre d'Atomes de Carbone	USF	Nombre d'Atomes de Carbone	USF
1	méth	10	déc
2	éth	11	undéc
3	prop	12	dodéc
4	but	13	tridéc
5	pent	14	tetradéc
6	hex	15	pentadéc
7	hept	20	iecos
8	oct	21	heneicos
9	non	22	docos

I- LES ALCANES

Dans cette famille le suffixe est « ane ». Toutes les liaisons sont simples et chaque carbone est lié 4 fois à d'autres atomes de carbone ou d'hydrogène. La molécule la plus simple est constituée d'un atome de carbone lié à 4 atomes d'hydrogène. Le nom de ce composé

(CH_4) est obtenu en prenant l'USF du nom pour un atome de carbone (méth) et le nom de la famille (-ane) pour donner *méthane*.

Noms des alcanes dans la nomenclature UIPAC.				
1	CH_4		méthane	
2	C_2H_6		éthane	
3	C_3H_8		propane	
4	C_4H_{10}		butane	
5	C_5H_{12}		pentane	
6	C_6H_{14}		hexane	
7	C_7H_{16}		heptane	
8	C_8H_{18}		octane	
9	C_9H_{20}		nonane	
10	$C_{10}H_{22}$		décane	

1) Groupes univalents dérivant d'un alcane linéaire (Notion de radical):

Un groupe (on dit aussi groupement ou radical) univalent dérivant d'un alcane linéaire est formellement obtenu par enlèvement d'un atome d'hydrogène sur un atome de carbone terminal. Le nom du groupe est obtenu en remplaçant la terminaison ane de l'alcane correspondant par yle. Le nom générique des groupes univalents dérivant d'un alcane est groupe alkyle. L'atome de carbone possédant la valence libre, c'est à dire celui qui a formellement perdu un atome d'hydrogène, porte toujours le numéro 1 à l'intérieur du groupe.

1	CH_3	méthyle	
2	C_2H_5	éthyle	
3	C_3H_7	Propyle ou isopropyle	

2) Alcanes Ramifiés

Etant donné que l'atome de carbone échange quatre liaisons avec les autres atomes, il est possible, qu'il existe dans la chaîne carbonée, un atome de carbone lié au moins à 3 autres atomes de carbone. Un tel alcane est dit ramifier.

1) carbone primaire (I), un atome de carbone lié à un seul autre atome de carbone, dans ce cas il est évident qu'il se trouve en bout de chaîne .

2) carbone secondaire (II), un atome de carbone lié à deux autres atomes de carbone.

3) carbone tertiaire (III), un atome de carbone lié à trois autres atomes de carbone.

La possibilité d'avoir le même nombre et le même type d'atomes liés de manière différente est appelée **isomérie** : des isomères sont des composés qui ont la même formule brute mais des arrangements atomiques différents.

Le premier alcane qui a des isomères est le butane avec 2 isomères:  A  B

L'isomère A qui a 4 atomes de C est donc le butane. L'isomère B a 3 atomes de carbone dans sa chaîne et un quatrième atome de carbone relié à celui du milieu.

Pour appeler ce composé, la nomenclature UICPA impose les règles suivantes :

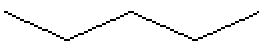
1. Déterminer la chaîne la plus longue *dite chaîne principale* qui fournit le nom de l'alcane de base, pour B *propane* car trois atomes de carbone.
2. Numéroter cette chaîne à partir d'une extrémité de telle façon que l'indice i du carbone porteur de la ramification soit minimal.

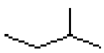
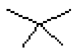
   En cas d'identité d'indice, dans les deux sens de parcours de la chaîne, on compare le second substituant ; etc

3. Nommer la ramification
   - en utilisant le nom de la racine de la plus longue chaîne carbonée dans la ramification (pour B *meth* car un seul carbone)
   - en ajoutant i-yl où i est l'indice de position

Si plusieurs chaînes latérales sont présentes, elles sont énoncées dans l'ordre alphabétique. Le nom des groupes est alors séparé par un tiret, le dernier étant, lui, accolé au nom de la chaîne principale.

Les trois isomères du pentane sont appelés :

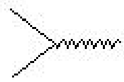
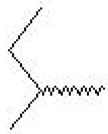
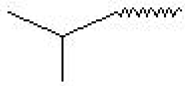
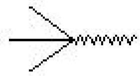
pentane : 

2-méthylbutane :  2,2-diméthylpropane : 

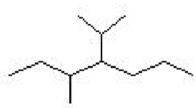
Vous pouvez voir les formes topologiques de ces isomères :



- La présence de plusieurs groupements non ramifiés identiques est indiquée par un préfixe multiplicatif : di (2), tri (3), tetra (4), penta (6), hexa (6), etc . Ce préfixe n'est pas pris en compte pour déterminer l'ordre alphabétique des substituants.
- Les numéros des atomes de carbone de la chaîne principale qui portent ces groupes sont indiqués dans l'ordre croissant, séparés par une virgule, l'ensemble étant mis entre tirets

Nom des chaînes ramifiées		
Nombre de carbone dans les chaînes ramifiées	**Nom**	**Représentation topologique**
3	isopropyl	
4	*sec*-butyl	
4	isobutyl	
4	*tert*-butyl	

Bien que non autorisées par la nomenclature, on rencontre fréquemment les abréviations iPr et tBu respectivement pour les groupes isopropyle et tert-butyle.

4-isopropyl-3-méthylheptane : 

En nomenclature officielle le groupe isopropyl a pour nom le (1-méthyléthyl) ; d'où la règle la plus générale : quand un substituant situé en position i porte lui aussi des substituants, alors on numérote la chaîne de ce substituant à partir du premier carbone lié à USF. Le nom d'un tel substituant est mis entre crochet précédé d'un tiret et de son indice i. Son classement par ordre alphabétique dépend de la première lettre après le crochet.

3) Cycloalkanes.

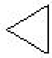
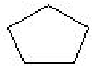
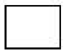
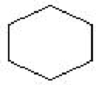
Les alcanes dont la chaîne carbonée principale est fermée sur elle-même en formant un cycle sont appelés **cycloalkanes**.

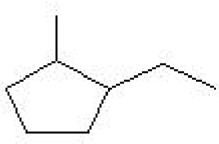
Par rapport à un alcane, la formule brute présente une seule insaturation : deux atomes d'hydrogène manquants pour former la liaison C - C fermant le cycle. Les cyclanes ne possèdent donc que des C tétraédriques.

Formule générale : cycloalcanes, un cycle C_nH_{2n}

Si la chaîne carbonée du cycle est la chaîne principale, alors pour les nommer on utilise le préfixe **cyclo** suivi du nom de l 'alcane linéaire de même nombre de C.

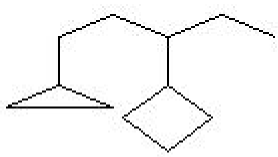
Cycloalcanes Non-substitués.

Formule	Nom	Formule Topologique	Formule	Nom	Formule Topologique
C_3H_6	cyclopropane		C_5H_{10}	cyclopentane	
C_4H_8	cyclobutane		C_6H_{12}	cyclohexane	



1-éthyl-2-méthylcyclopentane

Quand la chaîne carbonée du cycle n'est pas la chaîne principale, le cycle forme une ramification. Si i est l'indice de cette ramification (i minimum) le nom est constitué par : i – cyclo (racine de l'alcane de même nombre de C que celui du cycle) yl + nom de l'alcane



3-cyclobutyl-1-cyclopropylpentane

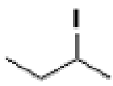
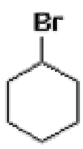
4) Composés avec Groupement Fonctionnel monovalent.

a) Groupes à Préfixes : Les halogénoalcanes

De nombreux groupements fonctionnels sont appelés en utilisant soit un préfixe, soit un suffixe. Toutefois, quelques uns ne sont nommés seulement qu'à partir d'un préfixe, en utilisant les règles précédentes.

Le tableau suivant montre une série de groupements fonctionnels nommés seulement par un préfixe, et le préfixe correspondant

Groupes fonctionnels exprimés seulement par un préfixe.

Groupement	Préfixe UICPA	Nom de Famille
F	fluoro	fluoroalcane
Cl	chloro	chloroalcane
Br	bromo	bromoalcane
I	iodo	iodoalcane
	2-Iodobutane	
	Bromocyclohexane	

b) Les Ethers - Oxydes.

Le nom systématique de cette famille de composés est : **alkoxyalcane**: La plus courte des deux chaînes carbonées, avec l'atome d'oxygène, forme le préfixe **alkyl**. La plus longue de deux chaînes donne le nom de l'**alcane**.



méthoxyméthane,



méthoxyéthane,



propoxycyclohexane,

Une vieille façon d'appeler les éthers de peu d'atomes de carbone utilise le nom générique : **alkyl alkyl éther** (noter les espaces entre les mots), où les groupes alkyles représentent les deux chaîne carbonées.



diméthyl éther,



méthyl n-propyl éther,



méthyl isopropyl éther,

II- HYDROCARBURES INSATURES LINEAIRES

Les hydrocarbures insaturés linéaires possèdent une double ou une triple liaison carbone-carbone. Dans chacun des cas, le groupe est appelé en changeant le suffixe ane en **ène** pour la double liaison et en **yne** pour la triple liaison.

1) Les alcènes.

Ce sont des hydrocarbures éthyléniques de formule brute C_nH_{2n}. Ces composés sont nommés de telle sorte à donner l'indice le plus bas à la double liaison.

Ex: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ but-1-ène.

S'il y a plusieurs doubles liaisons, le compose est nommé de manière à donner l'indice le plus bas à l'ensemble des doubles liaisons. On ajoutera la lettre « a » à l'USF et le nom sera :

alca-x,y,z,……-polyène.

Ex: CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 octa-1,3,7-triène.

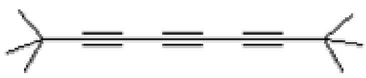
2) Les alcynes.

Ce sont des hydrocarbures acétyléniques de formule brute C_nH_{2n-2}.

Les règles exposées pour nommer les composés éthyléniques sont appliquées pour les alcynes

Structure	Nom UICPA	Structure	Nom UICPA
HC≡CH	éthyne		pent-1-yne
CH_3−C≡CH	propyne		hex-1-yne
	but-1-yne		hex-3-yne

Si il y a plus d'une triple liaison, on utilise diyne, triyne, etc pour former le nom:

Structure	Nom UICPA
	oct-2,4-diyne
	2,2,9,9-tétraméthyldec-3,5,7-triyne

3) Composes comportant des doubles et des triples liaisons :

Lorsque des doubles et des triples liaisons se trouvent simultanément dans la même molécule, la chaîne principale est numérotée de manière à donner les indices les plus petits à l'ensemble des liaisons multiples et en cas de choix aux doubles liaisons. Le suffixe est : « p-én-q-yne ».
Ex: CH_3-CH=CH-C≡CH   pent-3-én-1-yne.
HC≡C-CH=CH-CH=CH_2 hexa-1,3-dién-5-yne.

III) Composés comportant une ou plusieurs fonctions (polyfonctionnels)

Si le composé comporte plusieurs fonctions, on attribut à la fonction principale l'indice le plus bas, les autres fonctions seront considérées comme secondaires (préfixes). USF prendra dans ce cas les termes suivants : « alcan » ; « alc-i-èn » ; « alc-i-yn » ou « alc-i-èn-j-yn».

L'ordre de priorité des fonctions est le suivant:

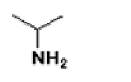
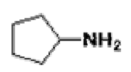
Acide carboxylique > Acide sulfonique > Anhydride > Ester > Halogénure d'acide > Amide
$-CO_2H$ $-SO_3H$ -CO-O-CO- $-CO_2R$ -CO-X $-CO-NH_2$

Nitrile > Aldéhyde > Cétone > Alcool > Amine > Ether
-CN -CHO -CO- -OH $-NH_2$ -C-O-C-

a) Amines : Dans la famille des amines on distingue trois types :

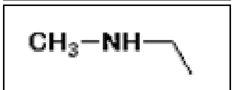
Suffixe	**-amine**
Préfixe	**-amino**

-Les amines primaires

	éthanamine
	propan-2-amine
	cyclopentanamine

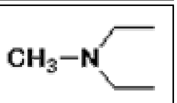
-Amines secondaires

La chaîne la plus longue contenant le groupe - NH donne la racine du nom (alkanamine) qui est précédé du nom du substituant l'indice *N* suivi d'un tiret. L'indice *N* est considéré avoir un poids plus bas qu'un indice numérique, il est donc placé en tête.

$CH_3-NH-CH_3$	*N*-méthylméthanamine
	*N*-méthyléthanamine

-Amines tertiaires

Lorsque qu 'une amine tertiaire a deux substituants identiques , son nom est obtenue en faisant précéder le nom de l 'amine non substituée du nom d'un des substituants , précédé du préfixe *N,N-di* et suivi d'un tiret. Si les substituants sont différénts, son nom est obtenue en faisant précéder le nom de l'amine non substituée du nom des substituants, précédé de l 'indice *N*- cités dans l 'ordre alphabétique, séparés par un espace le dernier étant suivi d' un tiret .

Structure	**Nom UICPA**
$(CH_3)_3N$	*N,N*-diméthyl-méthanamine
	*N*-éthyl *N*-méthyl-éthanamine

b) Les alcools

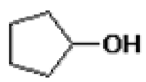
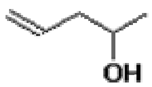
On appelle **alcool** tout composé dont le groupement - OH est le groupe principal, à condition que ce dernier ne soit pas porté par un atome de carbone appartenant au cycle d'un composé aromatique.

Suffixe	-ol
Préfixe	hydroxy

Les alcools sont nommés en ajoutant le suffixe (-ol), éventuellement précédé d'un préfixe multiplicatif convenable, au nom du composé fondamental obtenu en remplaçant formellement -OH par H. L'élision du e final du composé fondamental est effectuée lorsque c'est nécessaire.

Le composé fondamental est choisi et numéroté selon les règles définies précédemment (plus grand nombre de groupes -OH sur la chaîne principale, puis autres critères de chaîne).

Si un seul groupe -OH est présent, le numéro de l'atome de carbone qui le porte est indiqué, entre tirets, avant le suffixe *ol*. Si plusieurs groupes -OH sont présents, les numéros des atomes de carbone qui les portent sont indiqués, dans l'ordre croissant, séparés par une virgule, l'ensemble étant mis entre tirets, avant le préfixe multiplicatif précédent le suffixe *ol.*:

CH_3-OH	méthanol
	cyclopentanol
	éthane-1,2-diol
	pent-4-en-1-ol

c) Les Cétones

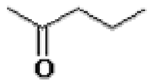
Les composés contenant un atome d'oxygène doublement lié à un seul atome de carbone, ce dernier étant lié à deux atomes de carbone, sont appelés **cétone**s.

Suffixe -one
Préfixe oxo

Le nom d 'un cétone non cyclique est formé en ajoutant au nom de l 'alcane correspondant ,obtenu en remplaçant O = par deux atomes d 'hydrogène , avec élision éventuelle du *e* final , le suffixe one éventuellement précédé d 'un préfixe multiplicatif convenable
La numérotation de la chaîne principale est choisie de telle façon que l 'ensemble des indices des atomes de carbone portant un atome d' oxygène doublement lié soit le plus bas . Le suffixe *one* , éventuellement muni de son préfixe multiplicatif , est précédé de l 'ensemble des

indices des atomes de carbone portant un atome d' oxygène doublement lié , séparés par une virgule , l 'ensemble étant mis entre tirets.


propanone (acétone)


pentan-2-one

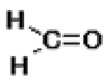
d) Les Aldéhydes

Les composés dont le groupe principal est le groupe **- CHO** sont appelés **aldéhydes**

Suffixe	-al
Préfixe	-Formyl ou -oxo

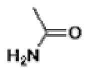
- Lorsque le groupe -CHO est le groupe principal d'un composé obtenu par remplacement formel du groupe - CH_3 final d'un hydrocarbure par -CHO, et que celui-ci n'est pas porté par un cycle, l'aldéhyde est nommé en remplaçant le ***e*** final du nom de l'hydrocarbure correspondant par ***al.***
- La chaîne principale du composé est choisie de telle façon qu'elle contienne le groupe -CHO, puis d'après les critères habituels. L'atome de carbone du groupe -CHO porte toujours le numéro 1.
- Puisque cet atome est toujours en bout de chaîne, cet indice 1 est omis dans l'appellation.


pentanal, et non pentan-1-al.

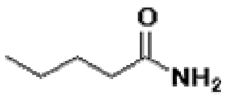
	méthanal (ou formaldéhyde)
	3-éthylpentanal
	2-bromohexanal

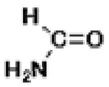
Lorsque le groupe -CHO est porté par un cycle, le nom de l'aldéhyde est obtenu en ajoutant la terminaison *carbaldéhyde* au nom du composé dans lequel -CHO est remplacé par H

e) Les Amides

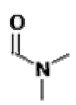
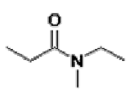
Terminaison	
Suffixe	-amide
Préfixe	-carbamoyl

- La fonction **amide** dérive de la fonction acide carboxylique par remplacement formel du groupe hydroxyke -OH par - NH_2.
- Dans ce cas, on parle d'amides **primaires** .Elles sont nommées à partir du nom de l'acide correspondant en supprimant le mot *acide* et en remplaçant la terminaison *ique* ou *oique* du nom de l'acide par *amide*.
- Dans la famille des amides, le groupement fonctionnel est toujours en fin de chaine carbonée donc en position 1. Comme pour les aldéhydes, l 'indice 1 est omis .

 pentanamide, et NON pentan-1-amide.

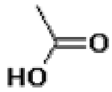
 méthanamide (formamide)

- Lorsqu ' une amide primaire est monosubstituée sur l'atome d'azote N (on parle alors d '**amides secondaires**) , son nom est obtenu en faisant précéder le nom de l 'amide non substituée du nom du substituant précédé du préfixe *N*-et suivi d' un tiret.
- Lorsqu 'une amide primaire est disubstituée sur l 'atome d' azote par deux substituants(on parle alors d' **amides primaires**) identiques , son nom est obtenu en faisant précéder le nom de l 'amide non substituée du nom d 'un des substituants précédé du préfixe *N , N - di* -et suivi d' un tiret .
- Lorsqu 'une amide primaire est disubstituée sur l'atome d'azote par deux substituants différents, son nom est obtenu en faisant précéder le nom de l'amide non substituée du nom des substituants précédé du préfixe *N*- cités dans l 'ordre alphabétique , séparés par un espace , le dernier étant suivi d' un tiret .

	*N*,*N*-diméthyl-méthanamide (DMF)
	*N*-éthyl *N*-méthyl-propanamide

f) Les acides carboxyliques

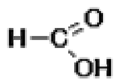
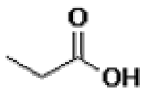
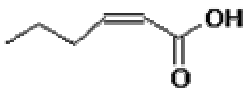
Les composés dont le groupe principal est le groupe -COOH sont appelés **acides carboxyliques**

Terminaison 

Suffixe acide-oique (deux mots)
Préfixe -carboxy

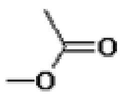
- La chaîne principale de l’hydrocarbure est choisie de telle façon qu’elle contienne le groupe -COOH, puis d’après les critères habituels. L’atome de carbone du groupe -COOH porte toujours le numéro 1; comme pour les aldéhydes et les amides l’indice 1 est omis.

 acide pentanoïque, et NON acide pentan-1-oique.

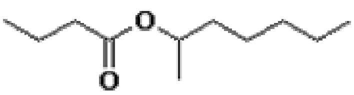
	acide méthanoique (acide formique)
	acide propanoique
	acide hex-2-énoique

g) Les esters

On appelle **ester** le produit de la déshydratation entre le groupe hydroxyle d'un acide organique et celui d'un alcool

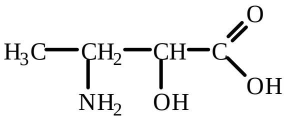
Terminaison	
Suffixe	-oate de R
Préfixe	- R-oxycarbonyl

- Les esters ont deux chaînes carbonées séparées par un atome d’oxygène. Les deux chaînes doivent être nommées séparément ; dans la dénomination d'un ester apparaît deux termes : l'un est un **alkanoate**, l’autre un groupe **alkyle**.
  Le nom d 'un ester comporte deux termes :
  - le premier , avec la terminaison ***oate*** ou *ate* , désigne la chaîne dite principale provenant de l 'acide carboxylique.

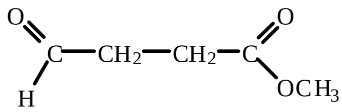


butanoate de méthylhexyle.

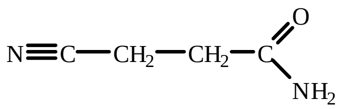
Exemples de composés polyfonctionnels:



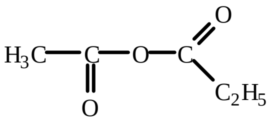
Acide 3-amino-2-hydroxybutanoique



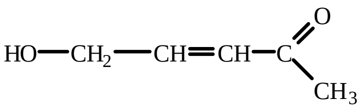
3-formyl propanoate de méthyle
ou 4-oxybutanoate de méthyle



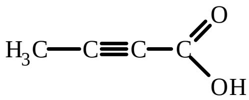
3-cyanopropanamide



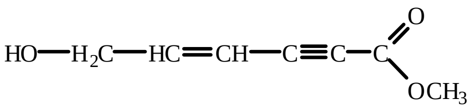
Anhydride éthanoique et propanoique



5-hydroxy-pent-3-én-2-one

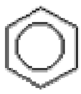
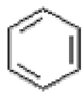


Acide but-2-ynoique



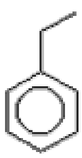
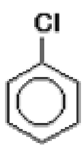
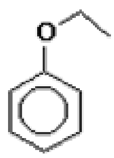
6-hydroxy-hex-4-én-2-ynoate de méthyle

IV- COMPOSES AROMATIQUES (BENZENE) :

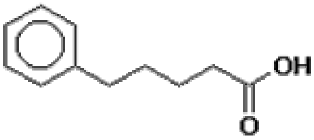
La série " benzénique " ou " aromatiques " comprend tous les composés dont la molécule renferme un ou plusieurs cycles ; le plus simple de ces hydrocarbures est le benzène C_6H_6. Il est préférable d'utiliser le symbole :  plutôt que :  pour indiquer le noyau benzénique, bien que les deux soient acceptables.
Les dérivés substitués du benzène, constitués par le remplacement d'un ou, plusieurs atomes d'hydrogène du cycle par d'autres atomes ou groupes d'atomes jouissent pour la plupart de la stabilité particulière associée à la présence du noyau benzénique.

- Dérivés du benzène monosubstitués :

Le nom générique de ces hydrocarbures est **arènes**. Pour les subtituants appelés seulement par un préfixe, on attache le préfixe au nom " benzène ".

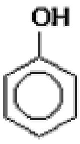
 éthylbenzène  chlorobenzène  éthoxybenzène

- Le groupe univalent dérivé du benzène, obtenu par enlèvement formel d'un atome d'hydrogène est nommé : **phényle**. L'atome du cycle portant la valence libre porte le numéro 1.

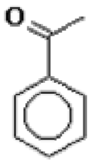


acide 5-phénylpentanoique

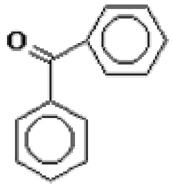
- Beaucoup de dérivés monosubstitutés du benzène ont des noms communs qui sont acceptés par la nomenclature UICPA.



Phénol

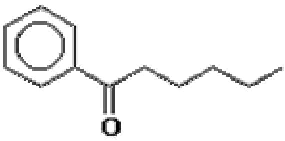


acétophénone

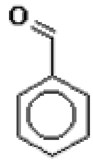


benzophénone

Pour les cétones avec un noyau benzénique, on peut utiliser le préfixe 'phényle' pour nommer le noyau:



1-phénylhexan-1-one



benzaldéhyde

Chapitre 2 : STEREO-ISOMERIE ET ANALYSE CONFORMATIONNELLE

I- ISOMERIE

1) Définition

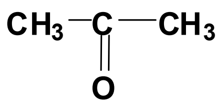
Deux isomères sont deux composés qui ont la même formule brute mais dont les molécules sont différentes.

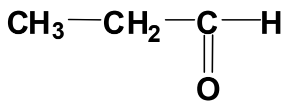
2) Isomérie de constitution

Les isomères de constitution sont des isomères dont les molécules diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons qui relient les atomes entre eux. On distingue trois types d'isomérie :

a) Isomérie de fonction

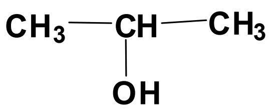
Les isomères diffèrent par la fonction chimique.
Exemple C_3H_6O :

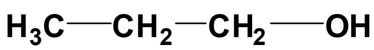

(Fonction cétone)


(Fonction aldéhyde)

b) Isomérie de position

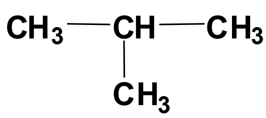
Ces isomères diffèrent par la position de la fonction chimique
Exemple C_3H_8O :

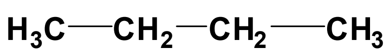

Propan-2-ol (alcool secondaire)


Propan-1-ol (alcool primaire)

c) Isomères de chaîne

La disposition des carbones de la chaîne carbonée est différente.
Exemple : C_4H_{10}


méthyl propane

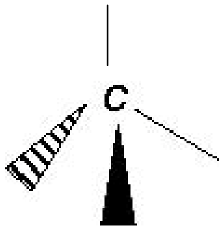

butane

II- REPRESENTATION DES MOLECULES DANS L'ESPACE

En Chimie Organique, bien souvent les atomes de Carbone sont au centre d'un tétraèdre, il convient donc de mettre au point des techniques de représentation de ces molécules.

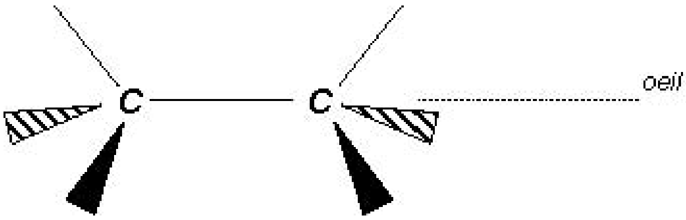
1) Représentation en perspective

Parmi les 4 liaisons du carbone, deux sont situées dans le plan de la figure (représentées par un trait), une est située vers l'avant (représentée par un triangle plein), et une dernière située vers l'arrière (représenté par un triangle hachuré).

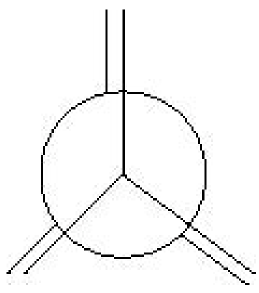


2) Représentation de Newman

La molécule est visualisée selon l'axe d'une liaison Carbone – Carbone



Le carbone de devant est représenté par un point et le carbone de derrière par un rond, autrement dit les liaisons du premier carbone partent du centre du cercle, et celle du second partent de l'extérieur du cercle.



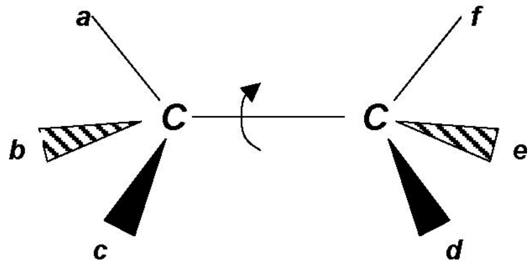
III- STEREOISOMERIE

1) Définition

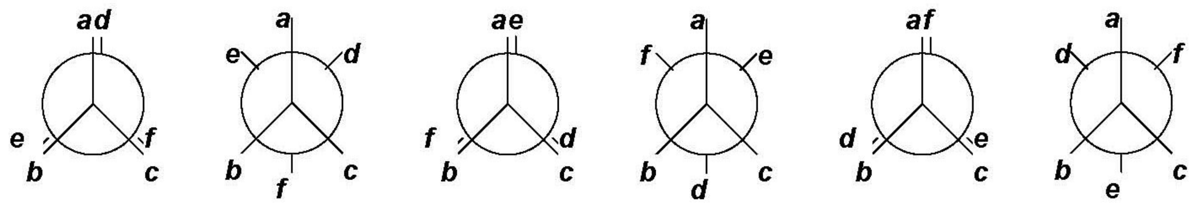
On appelle stéréoisomères, des composés ayant même formule développée plane mais des agencements différents dans l'espace.

2) Notion d'isomères de conformation

Autour d'une liaison simple Carbone - Carbone, il y a libre rotation.



<u>Représentations de Newman</u>



1 2 3 4 5 6

Selon les différentes positions des groupements, on parle de conformations. Ces conformations sont comme des clichés de la molécule à des instants particuliers; les atomes étant en perpétuelle rotation.

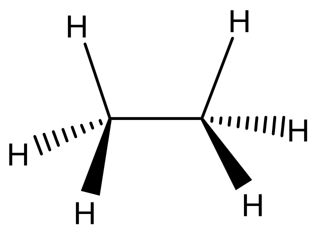
Les conformations 1, 3 et 5 sont appelées conformations éclipsées.

Les conformations 2, 4 et 6 sont appelées conformations décalées.

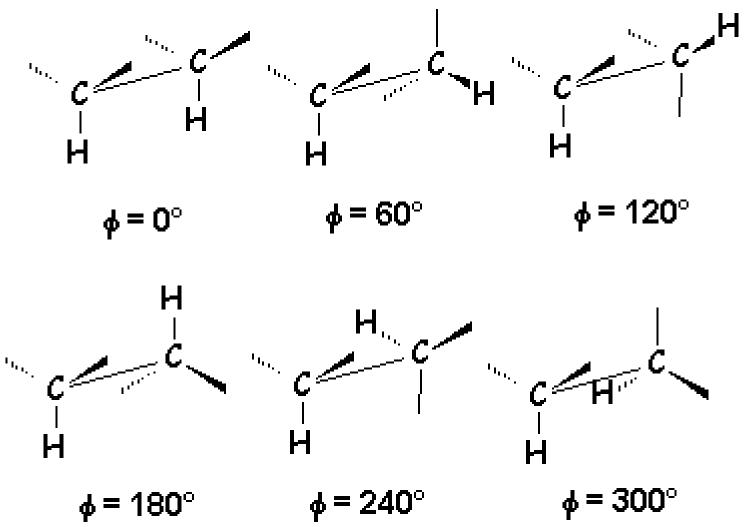
3) Etude conformationnelle des composés acycliques (éthane, butane)

a) Conformations de l'éthane.

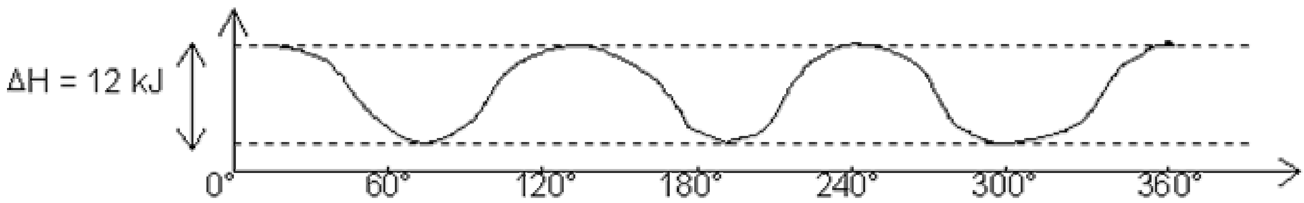
L'éthane, sous sa conformation éclipsée se présente dans l'espace de la manière suivante :



Les conformations ci-après sont obtenues en faisant des rotations de 60°C environ, autour de la liaison C-C (phénomène de libre rotation).



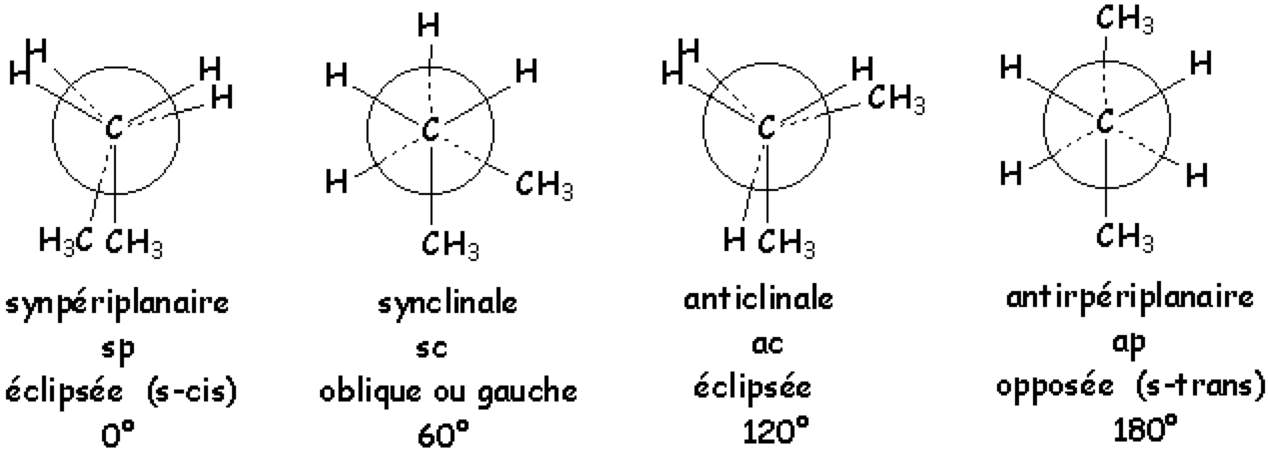
La valeur de l'énergie potentielle de la molécule varie en fonction de l'angle dièdre **j** entre deux liaisons C-H prises comme référence. Elle est de l'ordre de 14.2 kJ lorsque les atomes sont en vis-à-vis.
La variation de l'énergie potentielle en fonction de **j** est :



On montre qu'il y a 5 molécules sur 1000 en conformation éclipsée (vis-à-vis).
(on a les mêmes conformations pour **j** = 0°, 120°, 240° et **j** = 60°, 180°, 300°, ces trois dernières étant des conformations décalées). Ceci grâce à la relation de BOLTZMANN : $\frac{n_d}{n_e} = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$.

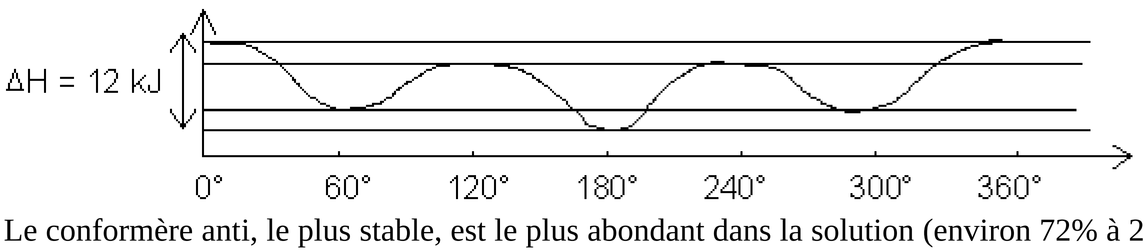
b) Conformations du butane.

Il y a quatre conformations remarquables :



IV **III** **II** **I**

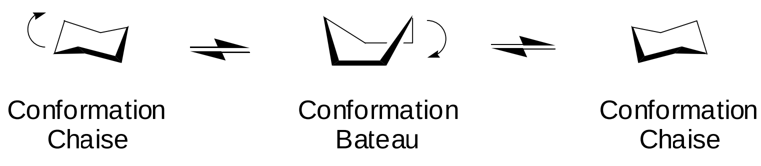
Partant du conformère décalé **I** dans lequel les groupes méthyles sont les plus possibles éloignés l'un de l'autre. Cet arrangement est appelé Anti, est le plus stable parce que l'encombrement stérique y est minimal. La rotation de 60° autour de la liaison C_2-C_3, conduit à une conformation éclipsée **II** avec deux interactions CH_3-H. Ce rotamère est de 15.9 $kJmol^{-1}$ plus énergétique que son précurseur anti. Une rotation supplémentaire mène à une nouvelle structure décalée dite gauche **III**, dans laquelle les deux groupes méthyles sont plus proches qu'ils ne l'étaient dans la conformation anti. En raison de l'encombrement stérique, le conformère gauche est plus énergétique que le conformère anti : la différence est de l'ordre de 3.8 $kmol^{-1}$. En tournant encore on arrive à un nouvel arrangement dans lequel les deux méthyles sont éclipsés **IV**. Ce rotamère est le plus énergétique de tous, se situant 18.9 $kJmol^{-1}$ plus haut dans l'échelle d'énergie que la structure la plus stable, à savoir anti. Une nouvelle rotation produit un autre conformère gauche. L'énergétique de rotation est résumée dans le diagramme d'énergie potentielle suivant :



Le conformère anti, le plus stable, est le plus abondant dans la solution (environ 72% à 25°C). Son isomère conformationnel de type gauche, moins stable, ne représente que 28%.

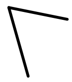
4) Etude conformationnelle des composés cycliques (cas du cyclohexane)

Le cyclohexane existe sous la conformation chaise et la conformation bateau



Mais le schéma ci-dessus représente le cyclohexane sans les atomes d'hydrogène. Pour dessiner un cyclohexane en conformation chaise avec les atomes d'hydrogène, il faut procéder de la façon suivante :

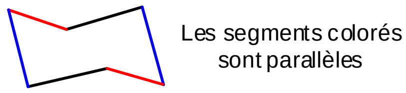
- tracer 2 segments de droite possédant une extrémité en commun



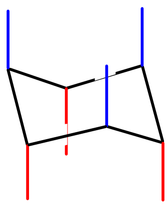
- tracer 2 segments de droite parallèles. L'extrémité d'un des segments de droite doit arriver au même niveau que l'intersection
-



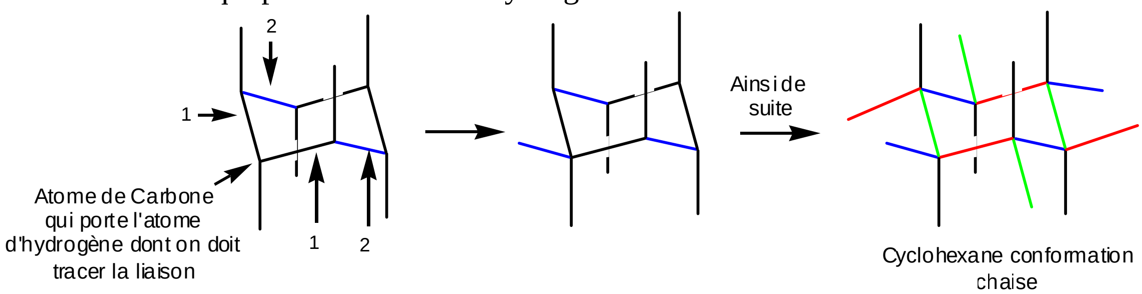
- tracer 2 segments de droite parallèle aux 2 premiers segments de droite tracés.
-



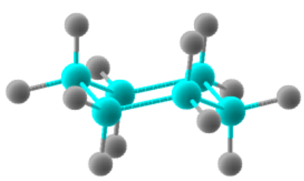
- tracer verticalement et alternées "haut-bas" les liaisons des atomes d'hydrogène.
-

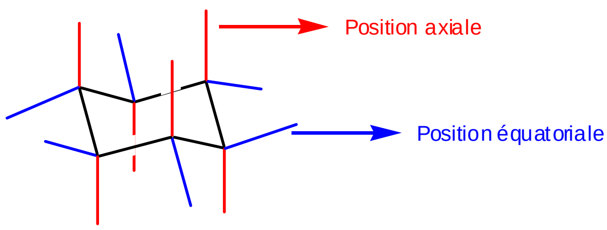


- tracer les liaisons des atomes d'hydrogène parallèlement à la deuxième liaison à partir du carbone qui porte cet atome d'hydrogène

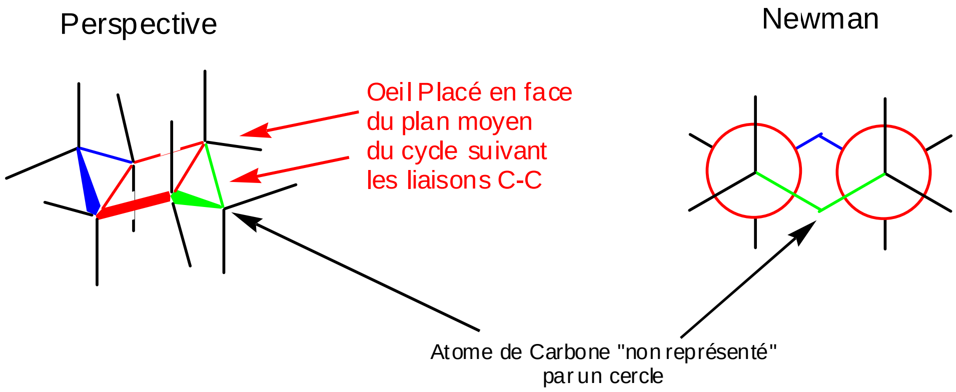


Il est indispensable de savoir que les hydrogènes qui ont été dessinés verticalement sont les atomes d'hydrogène en position dite axiale. Par contre les autres sont en position équatoriale.

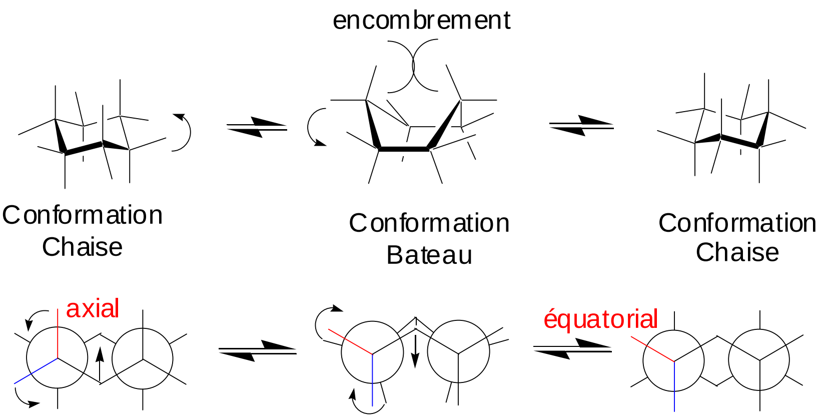




Il est également très important de savoir dessiner le cyclohexane selon la représentation de Newman. Pour cela, il est nécessaire de se placer devant un plan moyen du cycle (il en existe plusieurs) et de représenter ce que l'œil voit suivant l'axe des liaisons carbones-carbones. Comme précédemment, les atomes de carbones qui appartiennent au plan moyen du cycle sont représentés par des cercles. A partir de ces cercles partent les liaisons hydrogène du cyclohexane. Par contre, les atomes de carbone qui n'appartiennent pas à ce plan moyen ne sont pas "représentés" par des cercles.



Maintenant, il nous est possible de représenter en Newman le passage d'un cyclohexane en conformation chaise à la conformation bateau et de basculer vers une autre conformation chaise à l'aide des deux représentations :



Il est intéressant de noter que :

- dans la conformation bateau, il existe un encombrement stérique entre les deux positions axiales extrêmes. Ainsi, *la conformation bateau est défavorisée (moins stable) par rapport à la conformation chaise*.
- les positions axiales sur la conformation chaise deviennent après basculement en conformation bateau puis en l'autre conformation chaise des positions équatoriales (et inversement : les positions équatoriales deviennent des positions axiales).

Chapitre 3 : CONFIGURATION

La *constitution* d'une entité moléculaire précise la nature et les modes d'union des atomes formant cette entité, en incluant la multiplicité des liaisons sans tenir compte de leur disposition dans l'espace.

La *configuration* d'une entité moléculaire est la disposition spatiale des atomes ou des groupes d'atomes de cette entité. Ce terme est propre aux stéréo-isomères dont l'isomérie n'est pas due à des différences de conformations.

- un carbone est dit asymétrique, centre chiral, ou stéréocentre lorsque ses quatre substituants sont différents.
- un groupe d'atomes constitué d'une double liaison avec ses substituants peut donner naissance à une isomérie géométrique E et Z.

Un grand nombre de molécules (celles qui possèdent des carbones asymétriques ou celles qui ont une double liaison) se présentent sous une configuration donnée. La détermination de cette configuration nécessite la connaissance de la règle séquentielle de CAHN, INGOLD ET PRELOG

I) REGLES SEQUENTIELLES DE CAHN, INGOLD ET PRELOG

Les atomes des substituants portés par le carbone asymétrique (dans l'isomérie optique) ou le carbone éthylénique (dans l'isomérie géométrique) sont classés entre eux selon leur degré d'éloignement par rapport à ces carbones et selon une séquence de priorité.

Règle I :

La séquence de priorité se fond sur le numéro atomique du premier atome rencontré sur le substituant envisagé. L'atome de numéro atomique supérieur est alors prioritaire par rapport à celui de numéro atomique inférieur.

Ainsi dans les substituants suivants comprenant un ou plusieurs atomes on aura la séquence suivante de priorité décroissante.

(Les atomes soulignés ont été les seuls considérés pour déterminer l'ordre de priorité).

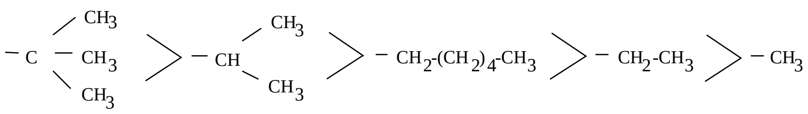
$\underline{I}$; $\underline{Br}$; $\underline{Cl}$; $\underline{S}O_3H$; $\underline{F}$; $\underline{O}H$; $\underline{N}H_2$; $\underline{C}H_3$; $\underline{H}$; $\underline{\text{doublet}}$ libre

Z = 53 35 17 16 9 8 7 6 1

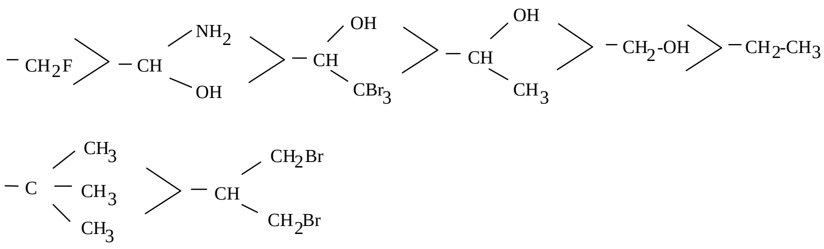
Règle II :

Quand les atomes directement liés au carbone asymétrique ou éthylénique sont identiques, on compare les atomes situés au degré d'éloignement immédiatement supérieur et on applique la règle I.

Ex 1 :

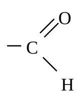
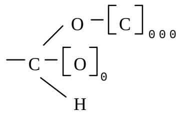


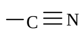
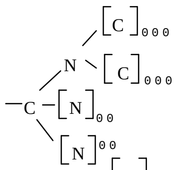
Ex 2 :

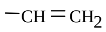
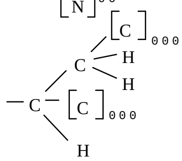


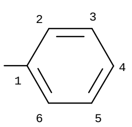
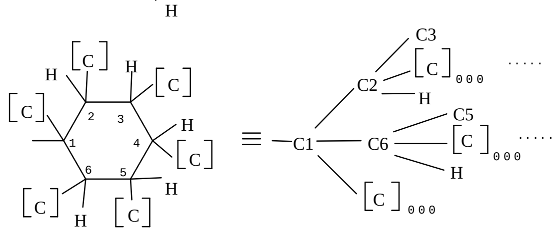
Règle III :

Les liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples et chaque atome engagé dans une liaison multiple sera écrit autant de fois qu'il porte de liaisons.

 est considéré comme 

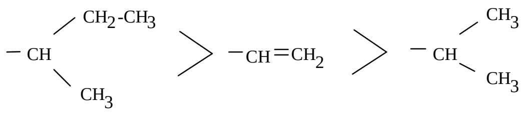
 est considéré comme 

 est considéré comme 

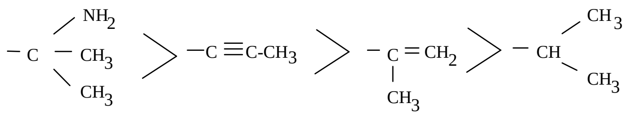
 est considéré comme 

Les atomes entre crochets interviennent mais sont considérés comme porteurs d'atomes fantômes de numéro atomique nul.

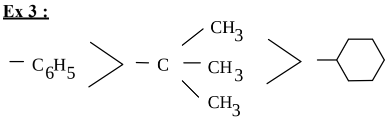
Ex 1 :



Ex 2 :



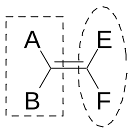
Ex 3 :



II) APPLICATIONS DE LA REGLE CIP :

1) Détermination des configurations (E/Z)

La configuration définit la disposition des atomes dans l'espace. Le passage d'une configuration à une autre nécessite la rupture des liaisons covalentes et leur reformation d'une façon différente. L'isomérie géométrique est une conséquence de la restriction à la libre rotation. La rigidité de la double liaison permet ainsi de mettre en évidence un couple d'isomères géométriques à condition que chacun des carbones sp2 porte des substituants différents.



- Classer A et B suivant les règles de Cahn-Ingold-Prelog ⟶ Prioritaire **1**
- Classer E et F suivant les règles de Cahn-Ingold-Prelog ⟶ Prioritaire **2**

Si les deux groupements prioritaires sont du même côté de la double liaison nous avons l'isomère

Z (Z pour Zusammen : signifie "ensemble" en allemand ; mais parfois on utilise également l'appelation cis)

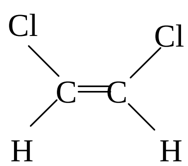
Si les deux groupements prioritaires sont du même côté de la double liaison nous avons l'isomère

E (E pour Entgegen : signifie "contrairement à" en allemand ; mais parfois on utilise également l'appelation trans)

Les isomères Z et E sont doués de propriétés chimiques et physiques différentes.

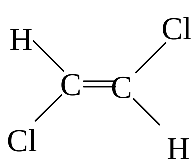
Exemples :

- ✓ 1,2-dichloroéthylène
- ✓



Z (cis)

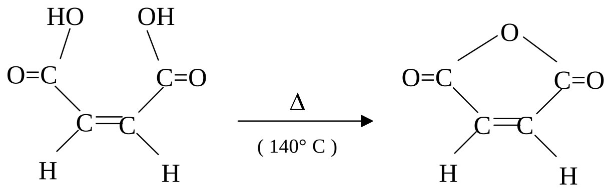
Eb. = 60°.3



E (trans)

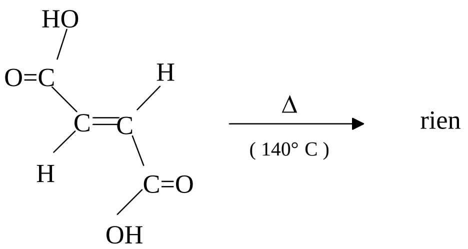
Eb. = 47°.5

- ✓ Un exemple classique montrant les différences de propriétés chimiques est celui des acides maléiques et fumariques.
- ✓



acide maleïque
(F = 130° C)

anhydride maleïque



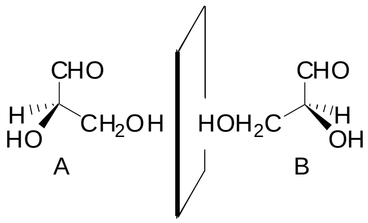
acide fumarique
(F = 260° C)

Le E ou l'acide fumarique (F = 260°C) ne donne pas de réaction dans les mêmes conditions.

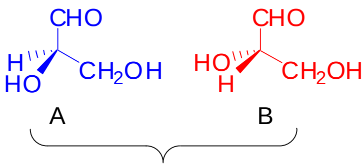
2) Détermination de la configuration R/S du carbone asymétrique)

- 1 carbone asymétrique (ou stéréocentre)

L'atome de carbone possède quatre substituants différents. Cet atome de carbone est souvent noté C* signifant carbone asymétrique.



Deux configurations possibles qui sont images l'une de l'autre dans un miroir. Mais comme nos deux mains, elles ne sont pas superposables. Par Conséquent ce sont deux composés différents.

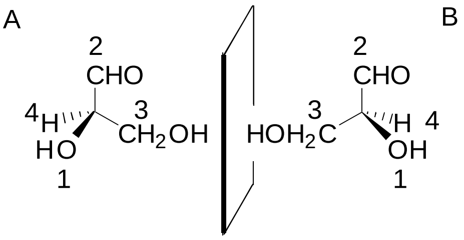


Non superposables

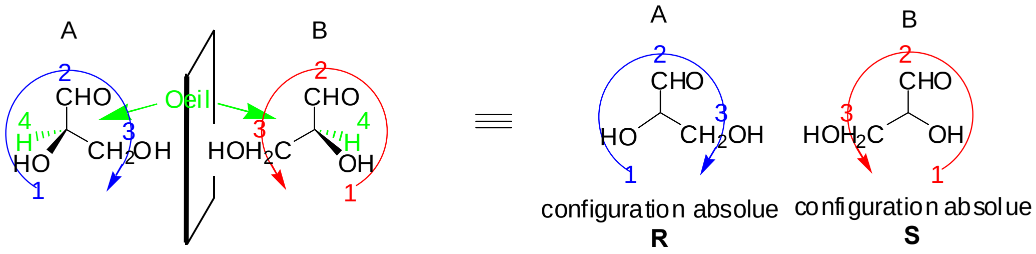
La répartition spatiale des substituants est différente entre les deux carbones asymétriques ci-dessus. On parle donc de **configurations**.

Suivant les règles séquentielles (Cahn-Ingold-Prelog), nous pouvons déterminer ce qui est appelé la "configuration absolue" du carbone asymétrique de la façon suivante :

Classement des différents substituants par ordre de priorité



Puis, pour déterminer la configuration absolue, il faut placer un atome possédant un numéro pair (ici H, N°4) derrière le plan formé par les trois autres atomes et regarder suivant l'axe de ce numéro pair. Il suffit alors d'observer le sens de rotation des 3 autres atomes : sens des aiguilles d'une montre configuration absolue R (origine latine de Rectus signifiant droite) et sens inverse des aiguilles d'une montre configuration absolue S (origine latine de Sinister signifiant gauche).

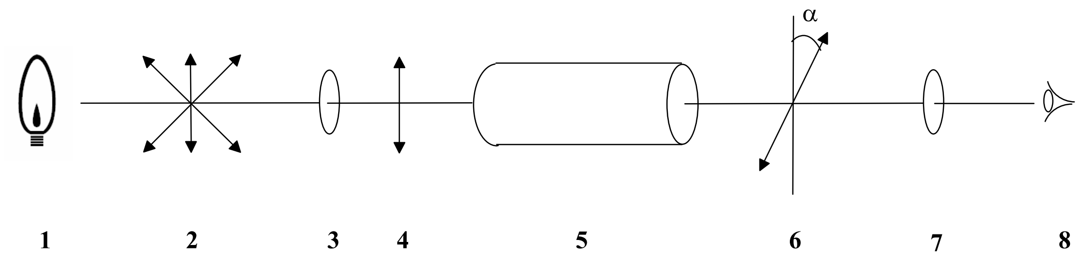


Les deux composés ci-dessus sont donc des ***stéréoisomères*** de **configuration opposée**.

Chapitre 4 : ISOMERIE OPTIQUE

I) ACTIVITE OPTIQUE :

On dit qu'un composé est doué de pouvoir rotatoire, ou encore optiquement actif lorsque traversé par un rayon de lumière polarisée plane, il provoque une rotation du plan de polarisation de ce rayon. L'expérience est la suivante :



(1) : source lumineuse monochromatique
(2) : Lumière ordinaire (diffusion dans tous les sens)
(3) : Polariseur
(4) : Lumière polarisée
(5) : Tube contenant la solution de produit à analyser
(6) : Plan de polarisation ayant subi une rotation
(7) : Analyseur
(8) : Observateur

Une source (1) émet une radiation monochromatique non polarisée où toutes les ondes vibrent dans un plan quelconque (2). Après traversée du prisme polariseur (3), la lumière est polarisée : seules ont été transmises les ondes vibrant dans un plan parallèle, les autres ayant été éliminées (4). Ce rayon de lumière traverse alors un tube (5) contenant une solution de produit à analyser, puis est "analysé" par un prisme analyseur (7). Si le plan de polarisation (6) a tourné d'un angle a, la substance est dite optiquement active.

La mesure de l'angle de rotation α permet de définir le pouvoir rotatoire spécifique, caractéristique d'une substance optiquement active, à une température donnée et pour une longueur d'onde donnée.

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{t}\, l\, c \quad \Longrightarrow \quad [\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{l\, c}$$

α : en degré
l : épasseur en dm
c : concentration en g/ml

*

Si la déviation est à droite (pour l'observateur), la substance est <u>dextrogyre</u> et le pouvoir rotatoire est compté positivement. Lorsque la déviation est à gauche, la substance est <u>lévogyre</u> et le pouvoir rotatoire est compté négativement.

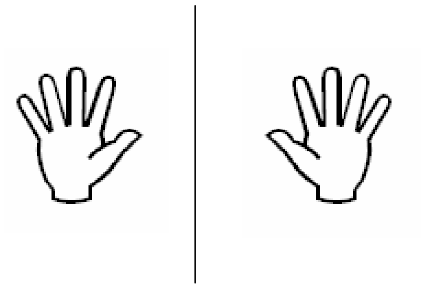
Une substance optiquement active est une substance chirale.

II) CHIRALITE ET ENANTIOMERIE

1) Chiralité

a) Définition :

Un objet, tel qu'une molécule dans une conformation ou une configuration donnée, est appelé chiral lorsqu'il est différent de son symétrique par rapport à un plan (miroir).
Exemple : la main droite et la main gauche sont symétriques par rapport à un plan mais elles ne sont pas superposables.



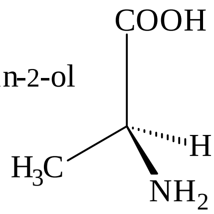
b) Condition pratique

Pour qu'une molécule soit chirale, il faut qu'elle n'ait :

- ni plan de symétrie
- ni centre de symétrie

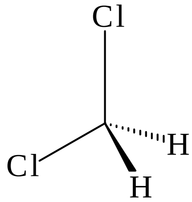
C'est-à-dire non superposable à son image par rapport à un plan.
Exemples :

butan-2-ol



Molécule chirale

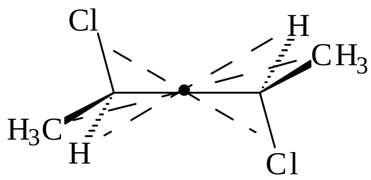
dichlorométhane



molécule achirale

Le plan contenant les deux liaisons C-Cl est un plan de symétrie, donc la molécule du dichlorométhane est achirale.

La molécule du 2,3-dichloro butane sous la conformation présente un centre de symétrie :



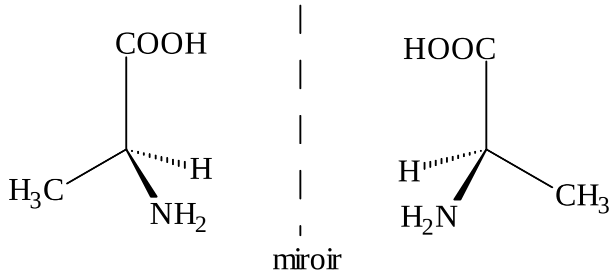
Molécule achirale

2) ENANTIOMERIE

a) Définition :

Deux structures symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan et non superposables sont dites énantiomères (du nom grec énantio : opposé) ou inverses optiques.

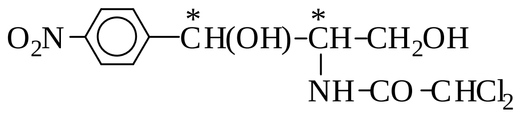
Exemple :



Les deux structures ne sont pas superposables ; elles sont énantiomères.

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés chimiques et physiques sauf leur action sur la lumière polarisée. Un mélange de deux énantiomères en quantité équimolaire est appelé mélange racémique (mélange inactif par compensation) ($-\alpha;+\alpha$).

Enfin, et c'est peut être l'intérêt essentiel de cette notion de pouvoir rotatoire, c'est que deux énantiomères peuvent avoir des propriétés biologiques et pharmaceutiques différentes : par exemple, un seul stéréoisomère de la chloromycétine (chloramphénicol) possède une activité antibiotique; d'où l'intérêt économiquement parlant de cette notion.



chlorocétine (chloramphénicol) : antobiotique

b) Types de composés optiquement actifs

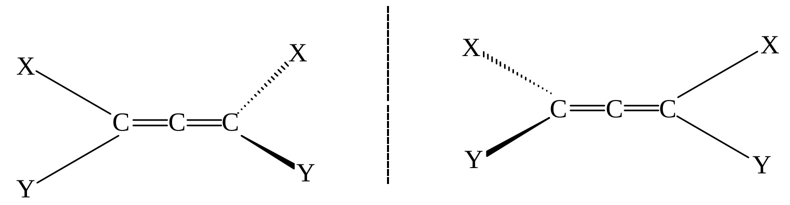
- Cas de composés à carbone asymétrique

Plusieurs arrangements atomiques peuvent rendre une molécule asymétrique. Le cas le plus courant est celui d'un atome de carbone portant quatre substituants différents. Un tel carbone est dit asymétrique noté *C.

D'autres composés peuvent être chirales sans posséder de carbone asymétrique tels que les alléniques et les spiraniques.

- Cas des composés alléniques:

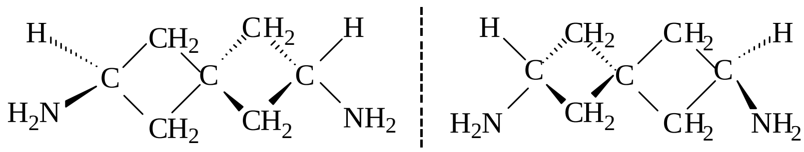
Un allène de type XYC=C=CXY dans lequel X est différent de Y, est asymétrique et peut exister sous deux formes non superposables, optiquement actives :



deux formes non supérposables
optiquement actives

- Cas des composés spiraniques:

Les composés bicycliques comportant un seul atome de carbone commun constituant la famille des spiranes. Les deux cycles de ces dérivés ne sont plan dans un même plan, il en résulte que si chaque cycle est substitué de façon qu'il n'y ait pas de plan de symétrie la substance existe sous deux formes inverses optiques.



spiranes
deux cycles dans deux plans différents
pas de plan de symétrie
non superposables (inverses optiques)
elles sont optiquement actives

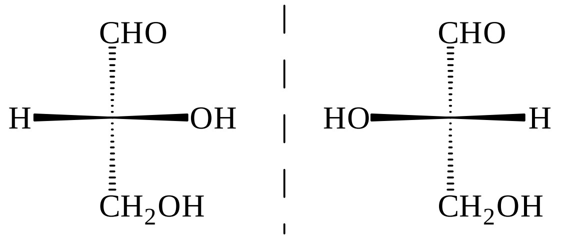
c) Représentation plane. Projection de Fischer

Pour représenter sur le plan de la feuille de papier une structure tridimensionnelle on adopte la projection de Fischer.

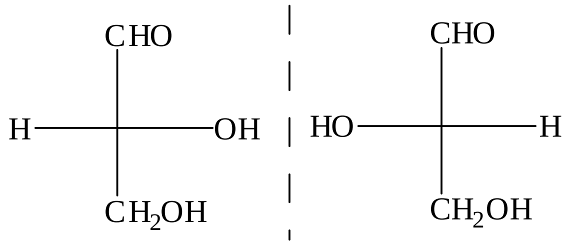
Par convention:

- La chaîne carbonée la plus longue se place verticalement
- Le groupe le plus oxydé en haut (ou d'indice le plus bas selon la nomenclature systématique).
- Les liaisons verticales sont en arrière.
- Le carbone ou les carbones asymétriques dans le plan.
- Les autres subtituants sont horizontaux et en avant.

glicéraldéhyde $HOCH_2-C(H)OH-CHO$



devient en projection de Fischer



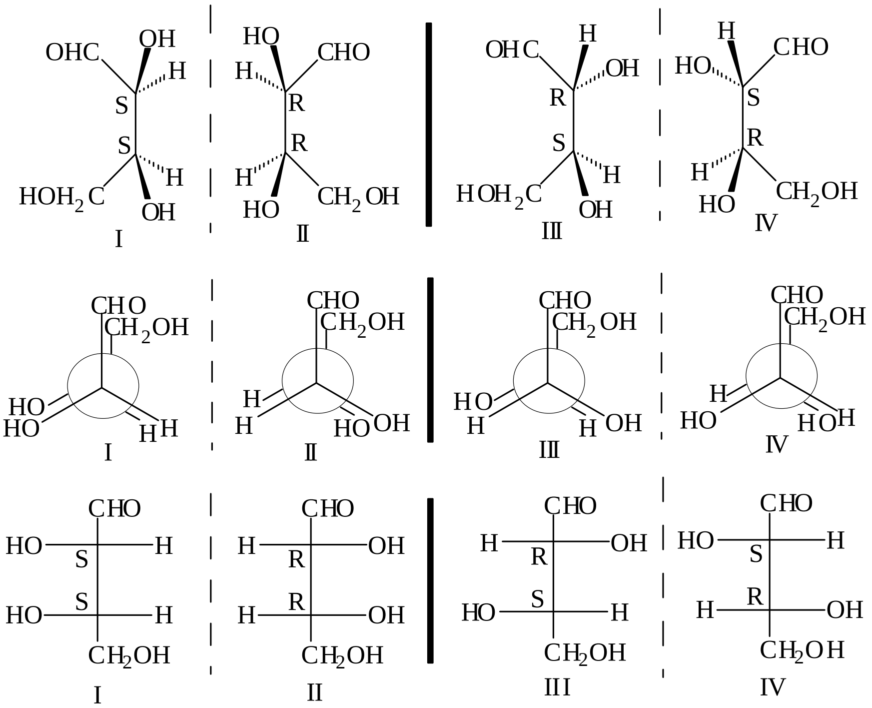
Lorsque le plus petit substituant est placé horizontalement sur la projection de Fischer, la configuration absolue est l'inverse de celle qu'on lit.

d) Molécules contenant plusieurs atomes de carbones asymétriques :

Dans le cas général, lorsqu'une molécule renferme n atomes de carbone asymétriques, le nombre maximum de stéréoisomères est 2^n groupés en 2^{n-1} couples d'énantiomères.
Parmi les stéréoisomères, on peut distinguer des composés énantiomères (pouvoir rotatoire opposé) et d'autres diastéréoisomères (2^n) qu'on peut considérer comme de véritables isomères géométriques car ils peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques différentes.

Par définition:

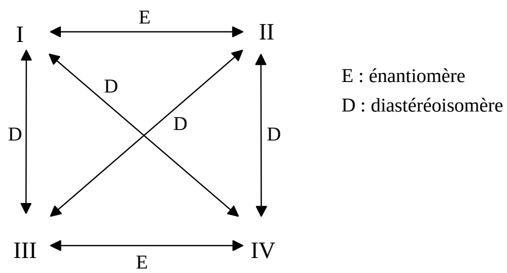
Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères
Exemple:



Erythrose (±) Thréose (±)

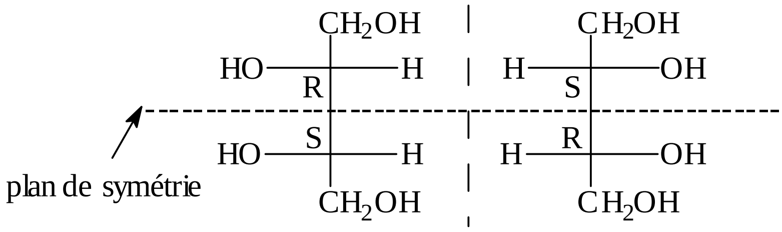
Erythro : superposition maximum des substituants identiques liés aux *C ou en projection de Fischer les groupements semblables sont face à face.
Thréo : Superposition minimum de ces substituants (les groupements semblables sont opposés).
Les deux formes (Erythro et thréo) sont dites diastéréoisomères.

Deux carbones asymétriques donnent quatre stéréoisomères, qui forment quatre couples de diastéréoisomères et deux couples d'énantiomères.

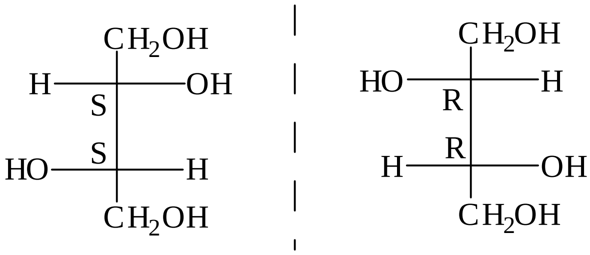


e) Cas de molécules symétriquement substituées

Lorsqu'une molécule <u>symétriquement substituée</u> possède n atomes de carbone asymétriques, le nombre maximum de stéréoisomères est 2^n-1 groupés en 2^{n-1} couples de diastéréoisomères.



Deux molécules semblables
méso : erythro inactif par constitution



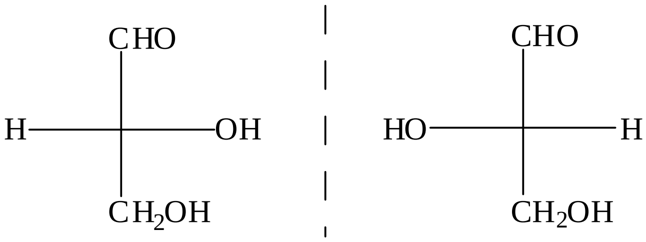
Deux molécules non superposables
optiquement actives

D'une manière générale, en représentation de Fisher, toute molécule ayant un plan de symétrie est optiquement inactive. Elle est appelée méso. Chacun des deux atomes de carbone asymétriques porte des substituants identiques.

f) Configurations absolues D, L

On appelle configuration la disposition dans l'espace des subtituants d'un atome de carbone.
On a vu qu'à un carbone asymétrique pouvait correspondre deux configurations (R et S) images l'une de l'autre dans un miroir. Le problème est donc de savoir quelle est la configuration de l'énantiomère dextrogyre et quel est l'isomère lévogyre. Les difficultés sont grandes car il n'y a aucune relation entre le pouvoir rotatoire et la configuration absolue.

La configuration absolue de l'aldéhyde glycérique a été établie. On appelle D-glycéraldéhyde, l'énantiomère dont le groupe OH est à droite dans la projection de Fischer. On dit qu'il appartient à la série D.

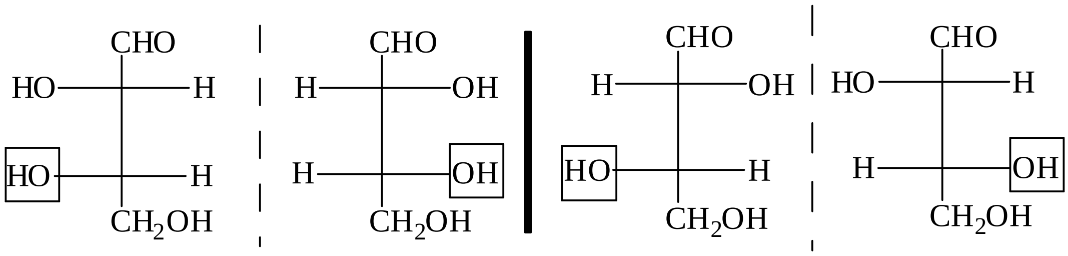


D(+) glycéraldéhyde L(-) glycéraldéhyde

On appelle L-glycéraldéhyde, l'énantiomère dont le groupe OH est à gauche dans la projection de Fischer. On dit qu'il appartient à la série L.

Dans le cas des sucres et des acides aminés, on emploi encore, la nomenclature D et L.
Pour un carbone asymétrique, lorsque le groupe OH (pour les sucres) ou NH_2 (pour les acides aminés) est placé à droite, la configuration est dite "D". A l'inverse lorsqu'il est placé à gauche, elle est notée "L".

Exemples:

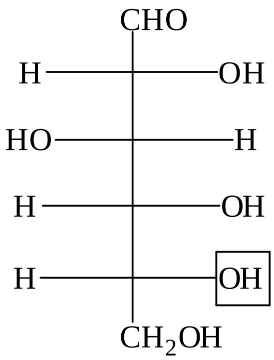


L **D** **L** **D**

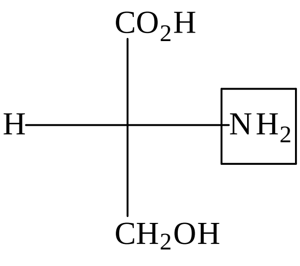
Erythrose Thréose

Dans le cas des oses l'appartenance à la série est déterminée par la position du OH sur le carbone asymétrique de numéro le plus élevé.

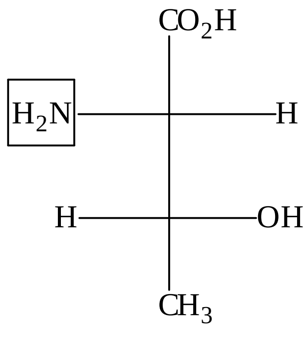
$C_6H_{12}O_6$



D-glycose



D (+) sérine



L- thréonine

Dans le cas des α-amino acides, l'appartenance à la série est déterminée par la position de NH_2 sur le carbone asymétrique porteur du COOH.